
НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.35:620.1

МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ СПЛАВОВ ТИТАНА В ПИРОФОСФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

© 2017 г. Н. Д. Сахненко*, М. В. Ведь, А. В. Каракурчки

*Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”,
Украина, 61002, г. Харьков, ул. Кирпичова, 2*

**e-mail: anyutikukr@gmail.com*

Поступила в редакцию 25.02.2016 г.

Методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеноспектрального микроанализа показано, что в условиях плазменно-электролитического оксидирования сплавов титана в пирофосфатных электролитах формируются оксидные покрытия микроглобулярной морфологии с высокой адгезией. Показано, что управлять химическим и фазовым составом покрытий, а также топографией поверхности и размером зерен можно путем изменения концентрации пирофосфатного электролита и плотности тока ПЭО. Установлено, что сформированный оксидный слой обладает высокой стойкостью к абразивному износу и существенно увеличивает коррозионную стойкость титана в модельных средах (растворе Ринджера), что указывает на перспективы использования покрытий для биоприложений.

Ключевые слова: сплавы титана, плазменно-электролитическое оксидирование, биосовместимые покрытия, коррозионная стойкость, стойкость к абразивному износу

DOI: 10.7868/S0044185617060213

ВВЕДЕНИЕ

Исследования, направленные на совершенствование технологий формирования оксидных покрытий на сплавах титана, вызывают значительный интерес. Однако подавляющее большинство традиционных методов не способно обеспечить высокую адгезию, износостойкость и коррозионную стойкость в сочетании с тем или иным комплексом свойств, определяющих функциональное предназначение материалов и изделий. В этой связи весьма привлекательным представляется метод микродугового [1] или плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), который позволяет формировать на поверхности металла прочно сцепленные с основой оксидные покрытия с широким спектром физико-химических и физико-механических характеристик: диэлектрических [2], защитных [3, 4], антифрикционных [5, 6], каталитических [7–9] и др. Биологическая совместимость и химическая инертность ПЭО покрытий наряду с заданными трибологическими свойствами представляют значительный интерес для медицины, в частности технологий эндопротезирования [10–12].

Успешное решение задач научного обоснования выбора состава и соотношения компонентов электролита, а также оптимизации параметров

ПЭО создают предпосылки для разработки технологии покрытий, обладающих повышенным ресурсом, химическим сопротивлением к воздействию агрессивных сред, заданной морфологией и трибологическими характеристиками [13]. В связи с этим, исследование влияния режимов ПЭО сплавов титана на состав, морфологию поверхности, коррозионную стойкость и механические свойства оксидных покрытий, полученных из пирофосфатного электролита, и составило цель данной работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Оксидные покрытия формировали на сплавах титана ВТ1-0 и ОТ4-1, различающиеся составом (табл. 1) и механическими характеристиками. Предварительная обработка образцов включала механическую очистку от технологических загрязнений, обезжиривание в 0.2–0.3 М NaOH, травление в смеси 0.1–0.3 М HF и 0.3–0.9 М HNO₃, промывку дистиллированной водой.

Растворы для предварительной подготовки поверхности и пирофосфатные электролиты оксидирования концентрацией 0.1–1.0 моль/дм³ готовили из сертифицированных реактивов марки “х. ч.” и “ч. д. а.” на дистиллированной воде. Зна-

Таблица 1. Химический состав сплавов титана, мас. %

Сплав	Ti	Fe	C	Si	N	O	Mn	Zr	Al	Примеси
BT1-0	99.2–99.7	<0.25	<0.07	<0.1	<0.04	<0.2	–	–	до 0.7	0.3
OT4-1	94.3–97.5	<0.3	<0.1	<0.12	<0.05	<0.15	0.7–2.0	<0.3	3.5–5	0.3

чение pH рабочих растворов $K_4P_2O_7$ находится в пределах 9.0–9.2.

Анодное поведение сплавов BT1-0 и OT4-1 исследовали методом линейной вольтамперометрии при варьировании скорости развертки потенциала $s = 5 \times 10^{-3} - 10^{-1} \text{ В с}^{-1}$ с использованием потенциостата IPC-PRO M, сопряженного с компьютером для управления работой и регистрации данных. Поляризационные измерения проводили в трехэлектродной ячейке на фоне 1 моль/дм³ Na_2SO_4 при концентрациях $K_4P_2O_7$ 0.01–0.05 моль/дм³, в качестве вспомогательного использовали платиновый электрод, электродом сравнения служил хлоридсеребряный полужелемент ЭВЛ-1М1, соединенный с ячейкой электролитическим ключом, заполненным загущенным агар-агаром насыщенным раствором хлорида калия. Потенциалы в статье приведены по водородному электроду.

Оксидирование проводили в гальваностатическом режиме с использованием стабилизированного источника постоянного тока Б5-50 при варьировании плотности тока i в интервале 1–5 А/дм² до максимального напряжения 250 В в термостатированной ячейке с постоянным перемешиванием и проточным циркуляционным охлаждением электролита до 20–25°C, продолжительность обработки составляла 30–60 мин.

Для исследования поверхности образцов использовали сканирующий электронный микроскоп ZEISS EVO 40XVP. Изображение поверхности получали с помощью регистрации вторичных электронов путем сканирования электронным

пучком поверхности, что позволило с высокой разрешающей способностью и контрастностью исследовать морфологию поверхности. Для обработки изображений использовали программную среду SmartSEM. Химический состав поверхности определяли с помощью анализа характеристического рентгеновского спектра, который регистрировали с помощью энерго-дисперсионного спектрометра INCA Energy 350. Возбуждение рентгеновского излучения осуществляли облучением образцов пучком электронов с энергией 15 кВ.

Кроме того, элементный состав покрытий определяли рентгеновским флуоресцентным методом с применением портативного рентгеновского универсального технического спектрометра “Спрут”, относительное стандартное отклонение $10^{-3} - 10^{-2}$.

Анализ фазового состава и структуры синтезированных оксидных покрытий проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 в излучении железного анода. Дифрактограммы регистрировали в дискретном режиме с интервалом 0.1° при экспозиции в каждой точке 15–20 с.

Шероховатость поверхности покрытий оценивали контактным методом с использованием сканирующего зондового микроскопа ACM NT-206 (Microtestmashine Co, Республика Беларусь). Образцы сканировали зондом CSC-37 (кантиливер В, латеральная разрешающая способность 3 нм) не менее, чем в трех точках поверхности на различных участках образца для усреднения результатов. По полученным 2D- и 3D-картам поверхности оценивали размер зерен кристаллитов и уровень шероховатости поверхности покрытий.

Скорость абразивного износа материалов $\Delta l / \Delta t$ определяли методом *Callotte* на калотестере [14] по глубине повреждения покрытия l за период времени t , на протяжении которого на поверхности образцов остается отпечаток, так называемое кольцо *Callotte*. Методика тестирования состояла в непрерывном прокатывании сферического стального шарика диаметром d 30 мм с постоянным усилием по поверхности образца (рис. 1). Для испытаний твердых материалов стальной шарик дополнительно покрывали абразивной алмазной пастой. Глубину повреждения определяли по геометрическим размерам a и b кольца [15]

$$l = (ab)/d.$$

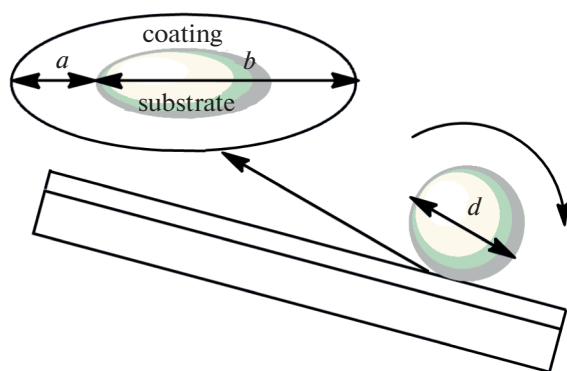


Рис. 1. Схема определения скорости абразивного износа по методу *Callotte*.

Исследования коррозионного поведения сплавов с оксидными покрытиями проведены методом измерения импеданса с использованием автоматического моста переменного тока Р-5083 на частотах 1 и 10 кГц и в диапазоне частот $20-1 \times 10^5$ Гц [16] в растворе Ринджера (0.15 М NaCl; 0.004 М KCl; 0.004 М CaCl₂) [17], имитирующем биологические среды. Измерения по последовательной схеме реализованы с использованием вспомогательных электродов — коаксиально расположенной платиновой сетки или копланарных пластин из стали Х18Н10Т. Динамику потенциалов коррозии ПЭО-систем в растворе Ринджера и 2 М растворе NaOH регистрировали цифровым высокоомным вольтметром В7-35.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что в кислых и щелочных растворах при потенциалах до 2 В на поверхности сплавов титана происходит формирование пленок смешанных оксидов $Ti_2O_3 \times nTiO_2$, где $n = 3-4$, с преобладанием оксидов Ti_5O_9 и Ti_6O_{11} , при более положительных потенциалах состав и структура оксидных пленок изменяется вследствие формирования высшего оксида титана TiO_2 [18].

Анодные поляризационные зависимости (АПЗ) свидетельствуют, что независимо от состава раствора ток пассивации ОТ 4-1 практически втрое выше, чем ВТ1-0 (рис. 2). Такое поведение сплава титана ОТ4-1 можно объяснить наличием в его составе до 2 мас. % марганца (табл. 1), который в разбавленных растворах пирофосфата, имеющих щелочную реакцию из-за гидролиза $P_2O_7^{4-}$, окисляется до растворимых оксоанионов.

При увеличении концентрации пирофосфата до 0.01 моль/дм³, плотность тока окисления сплава ВТ1-0 растет, ОТ4-1 — снижается, а пик тока вырождается в волну. Такое поведение сплавов можно объяснить двумя причинами: во-первых, при увеличении концентрации пирофосфата на порядок уменьшается степень гидролиза, по крайней мере, в три раза и, соответственно, снижается рН электролита, в результате чего скорость образования растворимых манганат(VII)-ионов падает. Вторая причина состоит в конкуренции маршрутов реакций окисления легирующих элементов до оксоанионов либо катионов M^{2+} ($M = Fe, Mn$). Последние, в зависимости от соотношения концентраций комплексообразователя и лиганда, образуют либо растворимые пирофосфатные комплексы, либо осадки $M_2P_2O_7$. Очевидно, что при окислении сплава ОТ4-1 происходит локальное превышение концентрации M^{2+} по отношению к $P_2O_7^{4-}$ в приэлектродном слое, что приводит к образованию нерастворимых соединений $M_2P_2O_7$, их адсорбции на поверхности и снижению скоро-

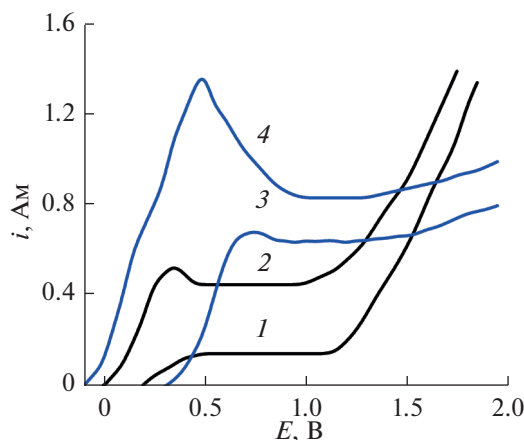


Рис. 2. Анодные поляризационные зависимости сплавов ВТ1-0 (1, 2) и ОТ4-1 (3, 4) на фоне 1 М Na₂SO₄ при концентрациях K₄P₂O₇, моль дм⁻³: 0.001 (1, 4) и 0.01 (2, 3). Скорость развертки потенциала $s = 1 \times 10^{-2}$ В с⁻¹.

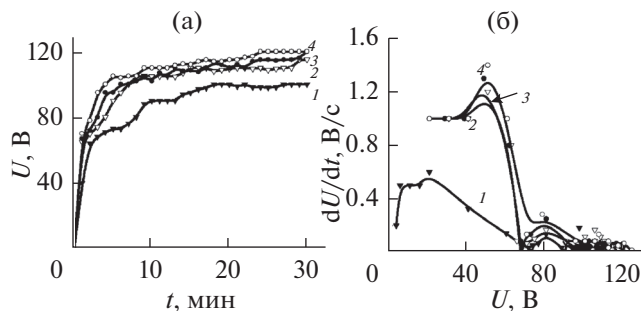


Рис. 3. Хронограммы напряжения формовки сплава ВТ1-0 в 1 М K₄P₂O₇ (а) и скорости изменения напряжения dU/dt (б) при плотностях тока i , А/дм²: 1 (1), 2.5 (2), 4 (3), 5 (4).

сти окисления. В то же время, скорость окисления ВТ1-0 растет, поскольку содержание легирующих металлов в нем в пять раз ниже, а, следовательно, вероятность образования растворимых пирофосфатных комплексов — существенно выше. Следует отметить, что с повышением концентрации $P_2O_7^{4-}$ возрастает вероятность включения соединений фосфора в состав оксидного покрытия.

Хронограммы напряжения в процессе ПЭО сплавов титана (рис. 3а) для всех исследованных электролитов имеют классический вид [2, 5]. Участки зависимостей, соответствующие доискровой области формирования покрытий, практически линейны, что объясняется ростом толщины пленки и, соответственно, ее сопротивления. Время до начала искрения при $i = 2.5-5.0$ А/дм² во всех исследуемых электролитах составляет 1–2 мин, причем с увеличением плотности тока окисливания возрастают скорость изменения

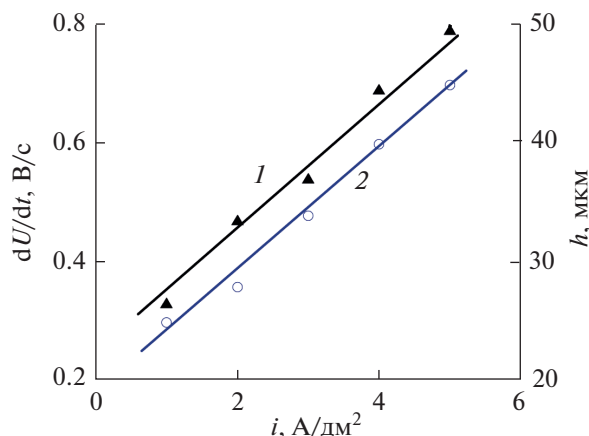


Рис. 4. Зависимость скорости изменения напряжения (1) и толщины покрытия (2) от плотности тока ПЭО сплава ВТ1-0 в растворе 1 М $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$; время 30 мин.

напряжения dU/dt , напряжение искрения $U_{\text{и}}$ и конечное напряжение $U_{\text{к}}$ процесса.

Оксидные покрытия, сформированные в пирофосфатном электролите в доискровой области, имеют светло-серую окраску, характерную для оксида титана(IV), что косвенно подтверждает данные об образовании в доискровой области в полифосфатных электролитах на титане TiO_2 модификации рутила [19].

Зависимость скорости изменения напряжения (рис. 3б) от напряжения $dU/dt - U$ также имеет классический вид: в доискровой области dU/dt постоянна, однако увеличивается с ростом плотности тока.

Отличие геометрии формовочных зависимостей (рис. 3а) и скорости изменения напряжения (рис. 3б) при плотности тока 1 А/дм² обусловлено низкой скоростью формирования оксидов титана и их меньшей толщиной из-за конкуренции с процессом их растворения в щелочной среде, следствием чего является меньшее напряжение искрения и конечное напряжение формовки.

Второй пик на зависимостях $dU/dt - U$ соответствует напряжению искрения ($U_{\text{и}}$ 75–80 В).

Таблица 2. Влияние концентрации пирофосфата калия на показатели ПЭО сплавов титана ($i = 1.5 \text{ А/дм}^2$, время обработки 30 мин)

Концентрация пирофосфата, моль/дм ³	Конечное напряжение формовки, В	Толщина покрытия, мкм
1.0	110	20
0.5	140	40
0.1	170	55

В области искрения скорость изменения напряжения возрастает, причем, тем значительнее, чем выше плотность тока. Происходит это за счет термолитиза воды при локальном повышении температуры до 700–2000 °С в зоне пробоя фазового оксида и экранирования поверхности пузырьками [20]. Кроме того, происходит термическое разложение компонентов электролита и включение их в конверсионный слой, а также “залечивание” дефектов покрытия за счет переплавления минеральной фазы электролита. По достижении напряжения 90–95 В процесс переходит в микродуговой режим, поэтому скорость изменения напряжения стабилизируется, а толщина оксидных покрытий и скорость изменения напряжения линейно зависят от плотности тока (рис. 4).

Микрорентгеноспектральный анализ и данные сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют, что кроме TiO_2 , в состав покрытия включаются переплавы компонентов электролита (рис. 5).

Покрытия характеризуются глобулярной структурой, причем в порах преобладает оксид титана, а на торообразных фрагментах структуры — оксиды фосфора и калия. Кроме этого, в состав поверхностных слоев входят оксиды примесей, содержащихся в обрабатываемых сплавах, в частности алюминия.

Покрытие на сплаве ОТ4-1 имеет более выраженную рельефную структуру, меньшую пористость и содержит следовые количества легирующих компонентов. С учетом количества кислорода можно считать, что на поверхности сплава ВТ1-0 формируются покрытия, содержащие оксиды TiO_2 , P_2O_5 и K_2O в соотношении 6 : 2 : 1. Достаточно высокое содержание оксида фосфора в покрытиях создает предпосылки для их использования в качестве защитного слоя имплантатов.

При плотности тока 1.5 А/дм² формируется равномерный микроглобулярный рельеф поверхности (рис. 6) с включением мелких игольчатых зерен, повышается содержание оксида титана в поверхностном слое и уменьшается доля калия при неизменной концентрации фосфора. При разбавлении раствора пирофосфата калия закономерно возрастает конечное напряжение оксидирования и толщина покрытий, формируемых в течение одинакового промежутка времени (табл. 2).

Таким образом, варьируя концентрацию пирофосфата калия в электролите, плотность тока и время ПЭО можно получать на сплавах титана оксидные покрытия заданного состава, морфологии и толщины.

Особый интерес к плазменно-электролитическим покрытиям на титане обусловлен перспективами их применения для имплантатов, что выдвигает серьезные требования биосовместимости, нетоксичности поверхностных слоев, адгезионной

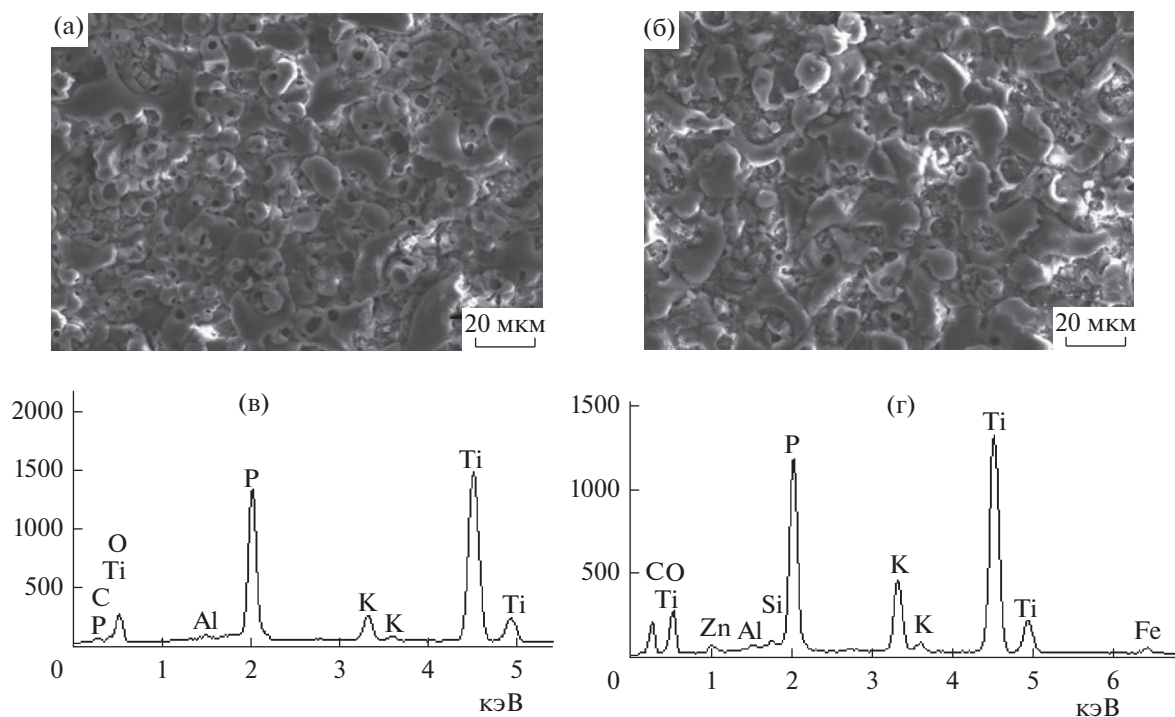


Рис. 5. Морфология и состав покрытий на сплавах ВТ1-0 (а) и ОТ4-1 (б), полученных ПЭО в растворе 1 М $K_4P_2O_7$ при $i = 4 \text{ А/дм}^2$. Время оксидирования 30 мин. Увеличение 1500. Содержание элементов без учета кислорода, ат. %: а – Ti – 56.1; P – 34.0; K – 9.4; Al – 0.5; б – Ti – 50.7; P – 33.8; K – 11.4; Al – 0.2; Si – 0.8; Fe – 2.1; Zn – 1.0.

стабильности. Кроме того, необходимо создать такой рельеф поверхности, который обеспечивал бы минимальное трение и повреждение костной ткани при максимальной скорости наращивания биотканей. Апробированные в работе составы электролитов и режимы электролиза позволяют формировать покрытия, удовлетворяющие всем перечисленным критериям (рис. 7а).

Высокая адгезия оксидного слоя к поверхности титана подтверждена результатами анализа срезов. Вязкое разрушение, наблюдаемое по линии среза (рис. 7б) свидетельствует о прочном сцеплении оксидного слоя с основой и стабильности системы Ti/TiO_x , как необходимых условиях предотвращения осколочного разрушения имплантата.

Оценивая топографию поверхности оксидированного в пирогосфате калия сплава титана ВТ1-0, можно сделать вывод об относительно равномерной шероховатости (рис. 8а).

Из анализа поперечного сечения между маркерами 1–2 (рис. 8б) видно, что размер зерен колеблется в пределах 600–700 нм, а высота параболических выступов рельефа – 100–400 нм (рис. 8в). Микроструктура сформированного слоя представляет собой совокупность округлых зерен с равномерно распределенными порами, иногда заполненных мелкими зернами или смесью игольчатых зерен (рис. 7а, 8б). Именно округлые

зерна обеспечивают хорошее скольжение по поверхности, что чрезвычайно важно, в частности, для имплантатов тазобедренных суставов, и представляются таким рельефом, который обеспечивает максимальную совместимость с биоструктурами [21].

Оценка микротвердости оксидных покрытий методически затруднена из-за особенностей их рельефа и неравномерной поверхности, однако не вызывает сомнений тот факт, что высокие механические характеристики определяются значи-

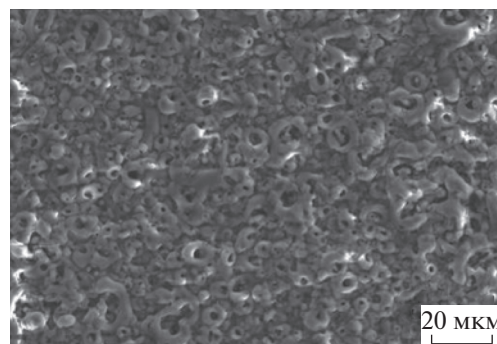


Рис. 6. Морфология покрытий, полученных ПЭО на сплаве ВТ1-0 в растворе 1 М $K_4P_2O_7$, $i = 1.5 \text{ А/дм}^2$. Увеличение 1500. Состав покрытия, ат. %: Ti – 61.4; P – 34.9; K – 3.7.

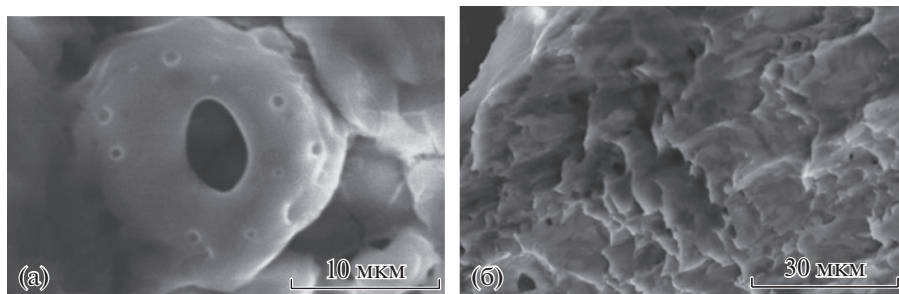


Рис. 7. Микрофотографии зерна (а) и поперечного среза (б) ПЭО-покрытий TiO_x . Состав покрытия и режим соответствуют рис. 6.

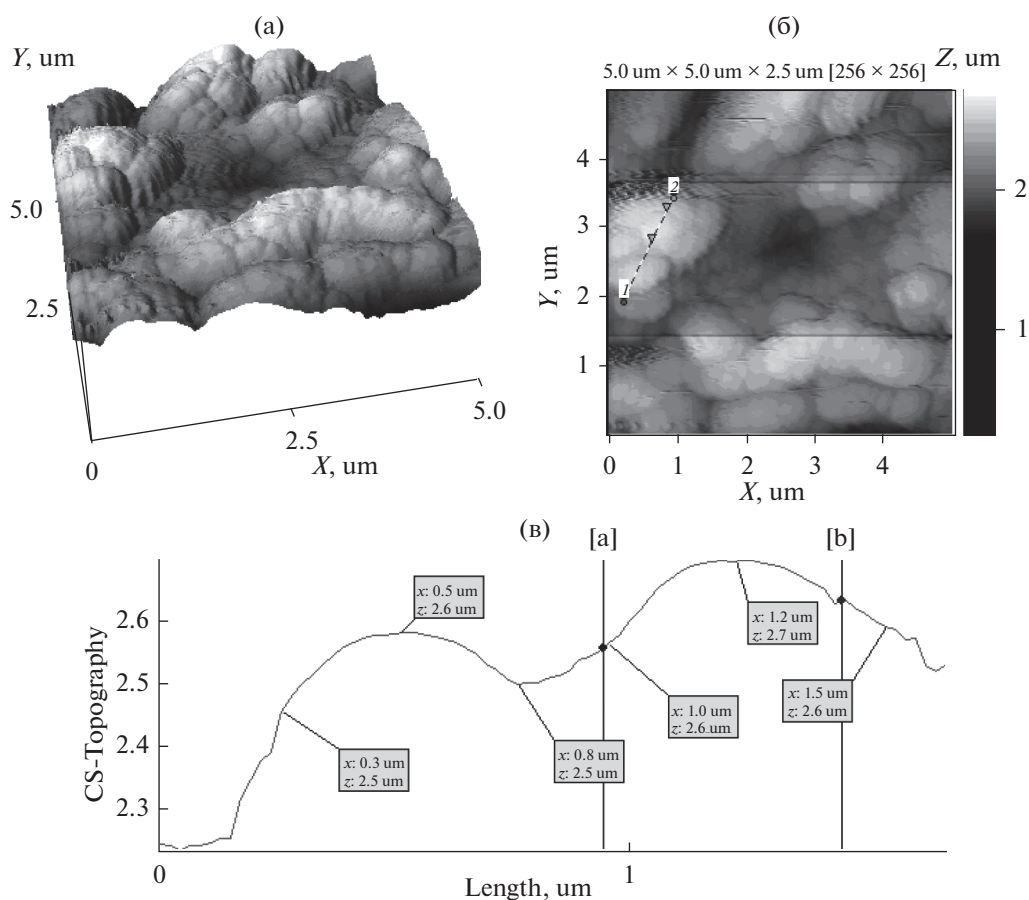


Рис. 8. 3D- (а), 2D-карты (б) поверхности и поперечное сечение между маркерами 1 и 2 (в) покрытия TiO_x . Область сканирования 5×5 мкм. Состав покрытия и режим соответствуют рис. 6.

тельной толщиной покрытий, зависящей от плотности анодного тока и пропорциональной конечному напряжению формовки. Кроме того, сопротивление износу предопределяется составом покрытий и их морфологией. Как показал анализ распределения основных компонентов по толщине покрытия (рис. 9), поверхность обогащена кислородом и фосфором, а в направлении границы оксид–металл возрастает атомная доля титана. Естественно, изменяется и состав оксидов титана TiO_x в сторону уменьшения стехиометрического индекса x .

Однозначную зависимость между содержанием компонентов электролита в покрытиях и их механическими свойствами выявить сложно, поскольку покрытия близкого состава имеют разную скорость износа $\Delta l / \Delta t$. Можно предположить, что одним из наиболее значимых факторов, обеспечивающих высокий уровень механических свойств покрытий, кроме их состава и структуры, является морфология поверхности (табл. 3). Так, уменьшение размеров зерен и формирование микроглобулярной структуры оксидных систем способствует росту сопротивления абразивному

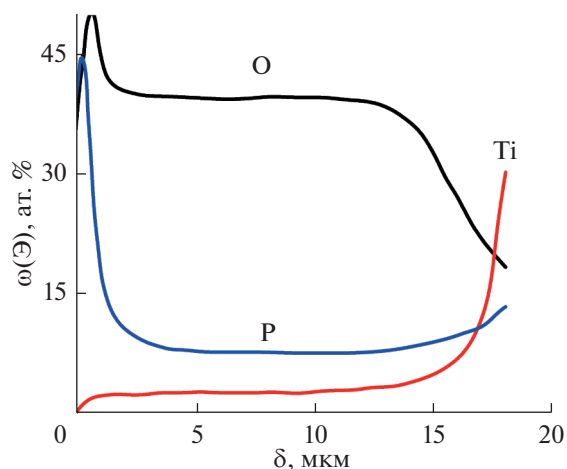


Рис. 9. Распределение основных компонентов по толщине ПЭО покрытия Ti/TiO_x . Отметка $\delta = 0$ соответствует поверхности покрытия. Состав покрытия и режим соответствуют рис. 6.

износу [22], как это наблюдается для покрытия, сформированного при $i = 1.5 \text{ А/дм}^2$ (табл. 3). Очевидно также, что снижение содержания калия в покрытии и более высокое содержание оксидов

титана и фосфора ведут к уменьшению скорости абразивного износа. Оксидные системы более совершенной морфологии обладают и более высокими механическими характеристиками.

Результаты потенциометрических измерений (табл. 4) свидетельствуют о высокой коррозионной стойкости материалов как в щелочных средах, так и в присутствии ионов-активаторов. Положительные значения потенциалов коррозии указывают на пассивное состояние системы, что особенно важно, если принять во внимание химическую нестойкость традиционных оксидов титана в щелочах и хлоридсодержащих средах. Покрытия, сформированные из разбавленных электролитов, характеризуются более высокими противокоррозионными свойствами, обусловленными снижением сквозной пористости за счет роста напряжения формовки и толщины покрытия (см. табл. 2).

Сопоставление хронограмм емкости, сопротивления и стационарных потенциалов образцов с покрытиями, полученными традиционным оксидированием в серной кислоте [23], и ПЭО-систем (рис. 10) однозначно указывает на более высокую коррозионную стойкость последних.

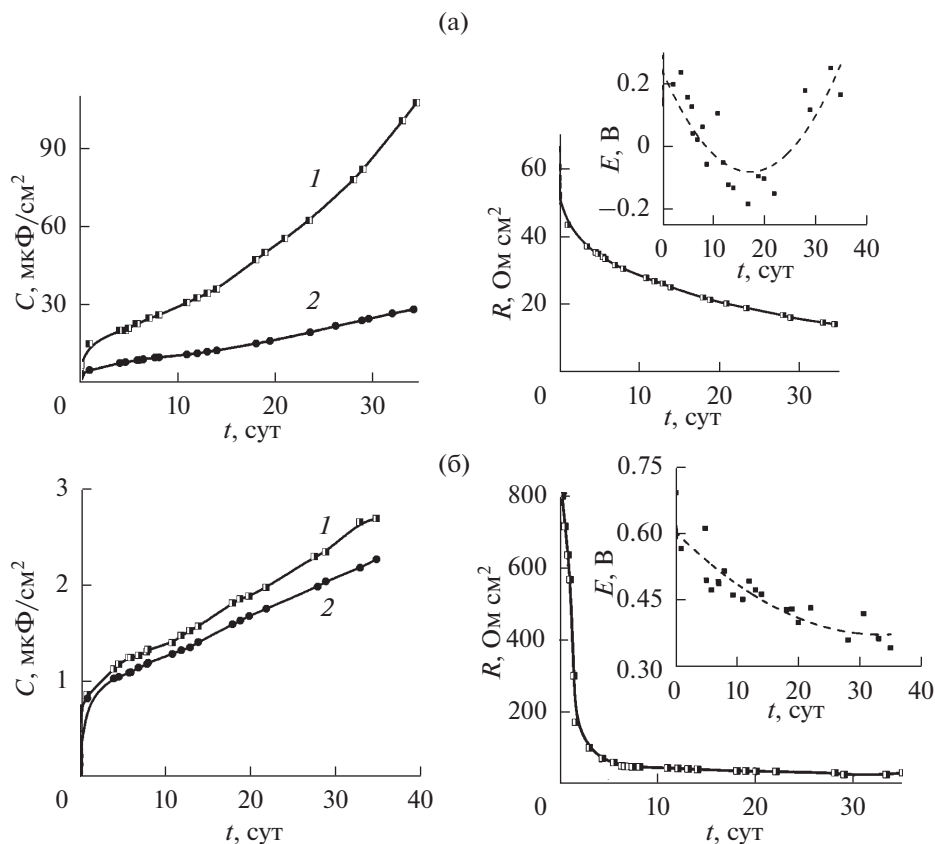
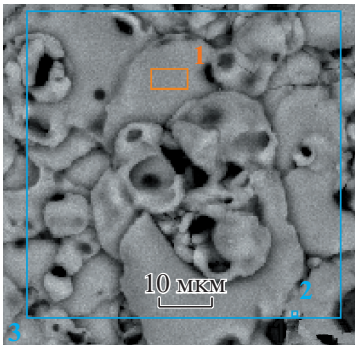
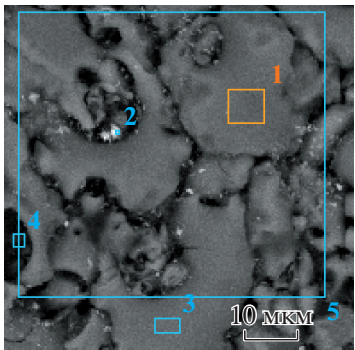
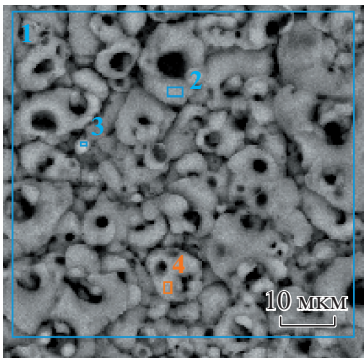


Рис. 10. Хронограммы емкости (f , кГц: 1 – 1; 2 – 10), сопротивления ($f = 1 \text{ кГц}$) и потенциалов оксидированных в серной кислоте образцов (а) и ПЭО-систем (б).

Таблица 3. Сопротивление покрытий абразивному износу. Электролит 1 М $K_4P_2O_7$; $t = 25^\circ C$, время ПЭО 30 мин

Морфология поверхности, режимы формовки (i , U_k), скорость износа $\Delta l/\Delta t$, мкм/ч	Состав покрытия S, ат. %
 <p>$i = 5 \text{ A/дм}^2$; $U_k = 115 \text{ В}$ $\Delta l/\Delta t = 2.5$</p>	1 Ti – 56.71; P – 37.04; K – 6.25
	2 Ti – 54.44; P – 32.01; K – 13.55
	3 Ti – 58.34; P – 33.09; K – 8.57
 <p>$i = 2.5 \text{ A/дм}^2$; $U_k = 110 \text{ В}$ $\Delta l/\Delta t = 1.05$</p>	1 Ti – 53.21; P – 32.71; K – 14.08
	2 Ti – 48.16; P – 35.81; K – 16.03
	3 Ti – 52.17; P – 33.76; K – 14.07
 <p>$i = 1.5 \text{ A/дм}^2$; $U_k = 95 \text{ В}$ $\Delta l/\Delta t = 0.45$</p>	1 Ti – 60.72; P – 34.28; K – 5.0
	2 Ti – 53.48; P – 38.55; K – 7.98
	3 Ti – 63.74; P – 33.96; K – 2.30

$\Delta l/\Delta t$ – скорость абразивного износа, мкм/ч. S – состав покрытия на различных участках поверхности, ат. % (без учета кислорода).

Таблица 4. Потенциал коррозии ПЭО-систем Ti/TiO_x после 50 сут испытаний

Концентрация $K_4P_2O_7$ в электролите формовки, моль/дм ³	Потенциал коррозии, В	
	2 М NaOH	раствор Ринджера
0.1	0.43	0.12
0.5	0.41	0.07
1	0.39	0.06

Таблица 5. Ток коррозии металлоксидных систем

Коррозионная среда	Покрытие	$j_{кор} \times 10^6$, А/см ²
Раствор Ринджера	TiO ₂ *	4.28
	TiO _x (ПЭО)	0.30
0.1 М H ₂ SO ₄	TiO ₂ *	10.36
	TiO _x (ПЭО)	0.43

* Классические оксидные пленки, сформированные в растворе серной кислоты.

Сопротивление R оксидных покрытий, полученных классическим оксидированием в серной кислоте, на порядок ниже, а емкость C выше, чем ПЭО-систем, полученных в пирофосфатном электролите. Следует обратить внимание на существенное увеличение C за время экспозиции в растворе Ринджера и ее явно выраженную частотную зависимость в отличие от ПЭО покрытий. Анализируя динамику коррозионно-электрохимических свойств, отметим, что сопротивление всех образцов снижается, а потенциалы коррозии смещаются в отрицательную область, что объясняется ростом пористости покрытий. Хронограммы отличаются большим числом осцилляций, поскольку растворение компонентов оксидных покрытий под действием серной кислоты приводит к развитию коррозионного процесса. В то же время образующиеся продукты коррозии замедляют процесс разрушения пленок. Несмотря на некоторое разблагораживание потенциалов ПЭО-систем они остаются значительно положительнее, чем у традиционных оксидных покрытий, что свидетельствует о более высоких защитных свойствах.

По результатам графоаналитической обработки [16] данных импедансной спектроскопии рассчитана скорость коррозии $i_{кор}$ металлоксидных систем (табл. 5). Результаты расчетов вполне ожидаемо свидетельствуют о более высокой коррозионной стойкости сформированных в ПЭО режиме покрытий в сравнении с полученными классическим анодированием (табл. 5).

Таким образом, ПЭО сплавов титана в пирофосфатных электролитах можно получать оксидные покрытия различной толщины в зависимости от времени обработки, а управление химическим и фазовым составом, топографией поверхности, размером зерен и стойкостью к абразивному износу можно осуществлять варьированием концентрации электролита и плотности тока формовки. Сформированный оксидный слой существенно увеличивает коррозионную стойкость титана в щелочной и кислой средах и растворах Ринджера. Полученные покрытия имеют высокую адгезию, микроглобулярную морфологию поверхности и перспективны для биоприложений.

ВЫВОДЫ

1. Из анализа анодных поляризационных зависимостей сплавов титана установлено, что скорость окисления ОТ4-1 в разбавленных растворах пирофосфатов выше по сравнению с ВТ1-0 из-за более высокой гетерогенности сплава и наличия в составе ОТ4-1 марганца. Повышение концентрации пирофосфата ведет к пассивации сплава ОТ4-1, тогда как анодное поведение ВТ1-0 практически не изменяется, особенно при низких скоростях поляризации.

2. При плазменно-электролитическом оксидирования указанных сплавов титана в пирофосфатных растворах формируются оксидные покрытия микроглобулярной морфологии, управление химическим и фазовым составом которых, а также топографией поверхности и размером зерен можно осуществлять варьированием концентрации электролита и плотности тока формовки.

3. Показано, что сформированные в ПЭО режиме покрытия обладают более высокой коррозионной стойкостью как в кислых, так и щелочных средах в сравнении с полученными классическим анодированием, а уменьшение размеров зерен и формирование микроглобулярной структуры оксидных систем способствует росту сопротивления абразивному износу. Вязкое разрушение по линии среза свидетельствует о прочном сцеплении оксидного слоя с основой и стабильности системы Ti/TiO_x , как необходимых условиях предотвращения осколочного разрушения имплантата, что с учетом высокой коррозионной стойкости в модельной среде Ринджера делает их весьма привлекательными для биоприложений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Плазменно-электролитическое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997. 344 с.
2. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 208 с.
3. Barros A.D., Albertin K.F., Miyoshi I. et al. // Microelectronic Engineering. 2010. V. 87. P. 443.
4. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A. et al. // Surface & Coating Technology. 1999. V. 122. P. 73.
5. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М.: Техносфера, 2011. 464 с.
6. Wang Y.M., Jiang B.L., Lei T.Q. et al. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 246. № 1–3. P. 214.
7. Terleeva O.P., Belevantsev V.I., Slonova A.I. et al. // Protection of Metals. 2006. V. 42. № 3. P. 272.
8. Bykanova V.V., Sakhnenko N.D., Ved' M.V. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2015. V. 51. № 3. P. 276.
9. Sakhnenko N., Ved M., Bykanova V. // Functional Mater. 2014. V. 21. № 4. P. 492.
10. Brunett D.M., Tengvall P., Textor M. et al. Titanium in medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications (Engineering Materials). Berlin, Heidelberg, N.Y.: Springer Verlag, 2001. P. 673.
11. Kasuga T., Kondo H., Nodami M. // J. Crystall Growth. 2002. V. 235. P. 235.
12. Жакенова С.С., Амангалиев А.Б. // Вестник хирургии. 2011. № 3. С. 93.
13. Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Kon'shin V. V. et al. // Protection of Metals. 2003. V. 39. № 2. P. 160.
14. Kassman A., Jacobson S., Ericson L. et al. // Surface & Coating Technology. 1991. V. 50. № 1. P. 75.
15. Lakel S., Almi K., Berriche Y. // Romanian Reports in Physics. 2007. V. 59. № 1. P. 113.
16. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Nikiforov K.V. // J. Adhesion Science and Technology. 1998. V. 12. № 2. P. 175.
17. Lunarska E., Cherniayeva O., Ved' M. et al. // Ochrona przed Korozia. 2007. № 11A. P. 265.
18. Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Egorkin V.S. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. № 4. P. 664.
19. Snizhko L.O. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V.50. № 6. P. 579.
20. Long M., Rack H.I. // Biomaterials. 1998. V. 19. № 18. P. 1621.
21. Cao H., Liu X. // Surface & Coatings Technology. 2013. V. 233. P. 57.
22. Podchernyaeva I.A., Panashenko V.M., Vereshchaka V.M. et al. // Mater. Sci. 2009. V. 45. № 5. P. 734.
23. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. М.: Машиностроение, 1988. С. 82–83.